

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08295507 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 11 . 96**

(51) Int. Cl.

**C01B 35/10
G02F 1/35**

(21) Application number: **07101909**

(22) Date of filing: **26 . 04 . 95**

(71) Applicant: **HOYA CORP**

(72) Inventor: **SATO KOJI**

(54) **OPTICAL CRYSTAL AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical crystal capable of being easily produced and having an optical characteristic equivalent to or superior to that of a CLBO crystal.

CONSTITUTION: This optical crystal is expressed by $A_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ (where A is at least one kind of element selected from a group consisting of Rb, K and

Tl). The crystal is a nonlinear optical crystal or an electrooptical crystal stated in a claim item 1 or 2. The crystal having substantially the same composition as a melt is grown from the melt having a composition expressed by $A_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ (where A is at least one kind of element selected from a group consisting of Rb, K and Tl, and (x) is 0 or 1).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295507

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 35/10			C 0 1 B 35/10	Z
G 0 2 F 1/35	5 0 5		G 0 2 F 1/35	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-101909

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 佐藤 幸治

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光学結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶製造が容易であり、かつCLBO結晶の光学的特性と同等かそれ以上の光学的特性を有する光学結晶及びその製造方法の提供。

【構成】 一般式 $A_x C s_{1-x} L i B_6 O_{10}$ (式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である) で表される光学結晶。非線形光学結晶又は電気光学結晶である請求項1又は2記載の光学結晶。一般式 $A_x C s_{1-x} L i B_6 O_{10}$ (式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である) で表される組成を有する融液から、該融液と実質的に同一組成の結晶として育成することを特徴とする前記光学結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $A_xCs_{1-x}LiB_6O_{10}$ （式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である）で表される光学結晶。

【請求項2】 AがRbである請求項1記載の光学結晶。

【請求項3】 非線形光学結晶又は電気光学結晶である請求項1又は2記載の光学結晶。

【請求項4】 一般式 $A_xCs_{1-x}LiB_6O_{10}$ （式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である）で表される組成を有する融液から、該融液と実質的に同一組成の結晶として育成することを特徴とする請求項1記載の光学結晶の製造方法。

【請求項5】 AがRbである請求項4記載の光学結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学結晶及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に紫外線領域の光源として使用される非線形光学結晶には、BBO (BaB_2O_6)やLBO (LiB_3O_5) などがある。最近、これらの結晶より短波長領域の波長変換に用いる真空紫外光発生用結晶として、KBBF (KB_2F_4)やSBBFなどの結晶も中国で開発されている。

【0003】さらに、上記のBBO やLBO に代わって、LBO 結晶のLiの一部をCsで置換した $CsLiB_3O_5$ (CLBO) の結晶が開発されている (Proceeding of Advanced Solid-State Lasers Conference, Memphis, U.S.A, 1995)。CLBO 結晶は、LBO 結晶とは結晶構造の全く異なる。即ち、LBO の結晶構造は点群 $42m$ の斜方晶系であるのに対して、CLBOは点群 $42m$ の正方晶系に属する。

【0004】また、CLBO結晶は、LBO 結晶とほぼ同じ値の非線形光学定数を示し、紫外域213nm までの波長変換が可能であり、ハイパワー領域での波長変換では、BBO に勝る特性を示した。加えて、CLBO結晶は、従来の結晶に比して使い勝手が良いという実用上のメリットも併せ持つことをその特徴とする。

【0005】CLBO結晶の製造上の大きな特徴は、LBO が溶液から除冷法によってゆっくり時間をかけて結晶成長をはかる必要があるのに対し、CLBOの場合はストイキオメトリの融液から直接結晶成長できることである。CLBOは結晶成長速度が早く、10日足らずで10cm角近くの結晶の製造が可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、CLBO結晶は物性的に従来の結晶より優れているだけでなく、育成し易いという利点もある。しかし、いつかの問題点も

ある。その1つは、結晶育成初期のシーディング時に結晶成長速度が非常に早く、良質な育成が出来ず、初期の段階で成長した結晶部分は白濁し、光学結晶として利用できないことである。

【0007】また、大型の結晶を得るためには厳密な温度制御が必要であり、温度均質性を維持するためマルチゾーンの抵抗加熱炉が必要とされる。さらに、光学結晶に対するニーズが多様化していることから、CLBO結晶の光学的特性をさらに改良、向上した光学結晶の提供も望まれている。

【0008】そこで本発明の目的は、結晶製造が容易であり、かつCLBO結晶の光学的特性と同等かそれ以上の光学的特性を有する光学結晶及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 $A_xCs_{1-x}LiB_6O_{10}$ （式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である）で表される光学結晶に関する。

【0010】さらに本発明は、一般式 $A_xCs_{1-x}LiB_6O_{10}$ （式中、Aは、Rb、K及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、xは0を超え、1以下である）で表される組成を有する融液から、該融液と実質的に同一組成の結晶として育成することを特徴とする上記本発明の光学結晶の製造方法に関する。

【0011】本発明の光学結晶は、CLBO結晶のCsの一部又は全部をRb、K及びTlの1種又は2種以上と置換したものである。CLBO結晶の結晶構造を維持し、非線形性発現の原因となるB-O 構造を保持することによって、CLBO 結晶が有する基本的な特性を変えず、かつ結晶製造が容易であり、かつCLBO結晶の光学的特性と同等かそれ以上、またはCLBO結晶とは一部異なる光学特性を有する光学結晶を提供することができる。

【0012】Csと置換する上記元素は、Csより小さいイオン半径を有することが好ましく、Cs⁺のイオン半径は、6配位環境で1.70Åであるのに対して、Rb⁺は同じく6配位環境で1.49Åであり、K⁺のイオン半径は6配位環境で1.38Åであり、Tl⁺のイオン半径は6配位環境で1.50Åである。

【0013】上記元素でCsの一部又は全部を置換することで、歪みの少ない結晶構造にすることが可能になり、その結果、製造が容易になり、かつ、光学特性を変化させることも可能になる。即ち、本来のCLBOの結晶構造を変えることなくかつ非線形光学特性を維持して、結晶内部歪み等を解消して、物性を向上させることができる。

【0014】本発明の上記一般式において、元素置換率xは、得られる結晶の空間群がI42dである範囲内で、所望の光学特性を考慮して適宜決定することができる。上記置換元素のうちでも、結晶の製造が容易にでき、かつ

安全性が高いという観点から、Rbが好ましい。そして、本発明の結晶の一態様として、例えば、 $\text{RbLiB}_6\text{O}_{10}$ (RLBO) 単結晶を挙げることができ、この結晶は、空間群がI42dであるため非線形光学結晶として用いることができ、かつ内部に歪みをもたない優れたものである。

【0015】さらに、CLBO結晶とRLBO結晶との中間の組成を有する $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ ($0 < x < 1$) は、CLBO結晶とRLBO結晶とが共に空間群I42dを示すことから、同様に空間群I42dを示す結晶であって、非線形光学結晶として有用であるとともに、 x を変化させることで、種々の物性を所望の値に適宜変化させることができる。

【0016】本発明の上記結晶は、一般式 $\text{A}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ で表される組成を有する融液から、該融液と実質的に同一組成の結晶として育成することで作製できる。上記融液は、炭酸ルビジウム Rb_2CO_3 、炭酸カリウム K_2CO_3 、炭酸タリウム Tl_2CO_3 、炭酸セシウム Cs_2CO_3 、炭酸リチウム Li_2CO_3 、酸化ホウ素 B_2O_3 等を所定量秤量し、加熱溶解することによって得ることができる。本発明の結晶は、上記ストイキオメトリー又はノンストイキオメトリーの融液から結晶化

することができ、必然的に融液成長、溶液成長等のさまざまな育成方法で製造が可能である。

【0017】結晶育成の方法としては、例えば、チョクラルスキー（結晶引き上げ法）、キャピラリー法、温度勾配を利用したトップシード法、ブリッジマン法、フローティングゾーン法、バグザダザロフ法などを挙げることができる。但し、これらの方法に限定されるものではない。結晶の析出育成温度は、結晶の組成等により適宜決定できる。例えば、CLBOの結晶化温度は、848～849℃であるのに対し、RLBOの結晶化は、前記CLBOの結晶化温度よりさらに60～70℃低い温度である。従って、 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ の場合、 x の値により、結晶の析出育成温度を調整することができる。

【0018】RLBOは、上記のように結晶化がCLBOより低いため、融液の粘性がCLBOの結晶化用の融液の粘性に比べて高い。その結果、RLBOは、CLBOに比べれば、結晶化が遅く、結晶開始当初より透明高品質結晶として成長し、成長制御がより容易であるという利点がある。しかし、RLBOの結晶化速度は、CLBO結晶に比べれば幾分おそいが、CLBO以外の結晶の成長速度に比べれば依然として早く、大型のRLBO結晶を短期間に作製することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、結晶製造が容易であり、かつCLBO結晶の光学特性と同等かそれ以上、または一部異なる光学結晶が得られる。特に、RLBOは、従来のCLBOと比較して、非線形光学上の特性はほぼ同等であり、結晶内部歪みがより少ない。また、経時変化として割れが入りにくい、高歩留まりで利用することができ

きる。

【0020】また結晶製造上、CLBOの結晶製造の場合のように、高い温度均質性が要求されず、高価な設備を必要としないにも係わらず、短期間で大型の結晶プールを作製することができる。

【0021】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例1 RLBO結晶の製造

1) 種結晶の作製

24.63gの炭酸リチウム Li_2CO_3 、139.24gの酸化ホウ素 B_2O_3 、76.98gの炭酸ルビジウム Rb_2CO_3 を混合した（混合モル比、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 6$ ）。縦型炉のなかに100×100mm径の白金坩堝をセットし、約950℃に保って上記混合物を投入溶解した。上記混合物の投入を4回繰り返して行ない、坩堝の半分量程充填した。それをそのまま2昼夜放置した。

【0022】次に表面を白金でシールした熱電対をこの融液の表面に接触し、表面温度が775℃となるまでコントローラー表示温度を調整した。調整後そのままの状態を維持し、熱電対白金ロッドの表面に結晶化が生じるまで静置した。約2時間後、ロッドの周辺に透明な結晶が放射状に成長しはじめた。このまま成長を継続させ適当な大きさ（数センチ大）で結晶を取り出し、これを成形し種結晶用に加工した。

【0023】2) 単結晶の育成

1) に示した混合モル比の Rb_2CO_3 、 Li_2CO_3 及び B_2O_3 の混合物を、100×100mm径白金坩堝に7ないし8回繰り返し投入し、坩堝の80%程度充填した。融液は2ないし3日放置し充分混合をはかった。先に作製した種結晶を、内径5mm外径7mm程で長さ40cm程のアルミナ管の先端に、金—白金合金のシードホルダーを介して、白金線で結び付けた。これをアルミナ管シャフトを回転モーターのチャックにセットした。上記種結晶をシャフトの上下移動の治具によって、少しずつ下方に移動しつつ、種結晶部を融液表面に近づけ、温度775℃であることを確認しつつ融液表面に接触させた。その後融液温度を5℃程上昇させて10分程放置し、次いで775℃に戻し、そのまま放置した。

【0024】シャフトの回転数は、数回転毎分か、または無回転とした。坩堝は炉本体管の中に更に坩堝が収まる大きさのアルミナ管をもうけ、その中に設置した。また内管の上部は耐火れんがで作成した覆い蓋を設け、更に本体管の上部にも同様に蓋を設けた。これは坩堝内部の融液内の温度均質性を保つためである。

【0025】このように温度を一定に保持したまま約10日保ち、数センチないし10センチ径の結晶が成長した段階で、結晶を引き上げ融液から切りはなし、48時間かけて常温まで除冷し結晶を炉外に取り出した。その

結果、寸法が $5 \times 7 \times 7$ cmの結晶ブールを得た。

【0026】結晶構造の確認と非線形性の発現の確認
結晶構造の確認は、CLBO結晶を標準とし、パウダー法によるX線回析のピークパターンを比較することにより行なった。その結果、類似のパターンが確認できたので、結晶構造がCLBOと同一であることが判明した。X線回折装置として、リガク製の装置を用いた。さらに得られた結晶を化学分析した結果、得られた結晶の組成は、 RbLi^*

* B_6O_{10} であると同定された。

【0027】また、得られた結晶の非線形性は、同じくパウダー法による比較によって行なった。光源にはYAGレーザーの $1.06 \mu\text{m}$ を用い、このレーザー光を照射し出てきた2オメガ光の強度をモニターすることによって行なった。その結果、上記RLBO結晶で得られた光強度は、CLBO結晶で得られる光強度とほぼ同じであった。